

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 743 800

(21) N° d'enregistrement national : 96 00714

(51) Int Cl<sup>e</sup> : C 02 F 1/461, C 02 F 5/02

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.01.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : DE DOUHET D'AUZERS  
CHRISTIAN — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 25.07.97 Bulletin 97/30.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : GALLOCHAT ALAIN.

(54) NOUVEAU PROCEDE POUR LA PRODUCTION D'EAU ALLEGEE EN CARBONATE DE CALCIUM ET MOYENS  
POUR LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCEDE.

(57) La présente invention concerne un nouveau procédé  
pour la production d'eau allégée en carbonate de calcium,  
ainsi que les moyens pour la mise en oeuvre de ce procé-  
dé.

Ce procédé, du type où l'on effectue une micro-  
électrolyse au sein de l'eau à traiter qui constitue l'électro-  
lyte, comporte une déshydratation des germes de carbo-  
nate de calcium contenus dans l'eau ainsi traitée.

Applications aux circuits d'eau, notamment potable.

FR 2 743 800 - A1



# **Softening water by micro-electrolysis to remove calcium carbonate**

## Description of FR2743800

La présente invention concerne un nouveau procédé pour la production d'eau allégée (totalement ou partiellement) en carbonate de calcium, ainsi que les moyens pour la mise en œuvre de ce procédé.

De façon plus précise, la présente invention se situe dans le domaine des procédés réduisant la dureté de l'eau et conférant une qualité anti-tartre à l'eau, et plus particulièrement à l'eau distribuée par les réseaux d'adduction d'eau potable de distribution publique et utilisée dans les installations industrielles ou domestiques.

L'eau contient, en solution, un certain nombre de minéraux, parmi lesquels le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  sous forme d'ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{HCO}_3^-$  lequel génère l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{--}$ .

Le carbonate de calcium est peu soluble, et sa solubilité varie en fonction de certains paramètres, tels que notamment, la température de l'eau, l'aération, la dépression qui influent sur son pH ; de plus, selon les conditions, le carbonate de calcium précipite selon différentes formes cristallographiques.

Ce carbonate de calcium constitue l'élément essentiel du tartre dans lequel il est toutefois possible de trouver d'autres composés minéraux sous forme de sels tels que  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ... Les inconvénients du tartre sont connus et ne feront pas l'objet d'un développement spécifique dans la présente description.

Différents procédés ont été utilisés à ce jour pour éviter le dépôt puis l'incrustation du tartre sur les parois des contenants de l'eau. Ils se distinguent entre procédés physiques et procédés chimiques.

Les procédés chimiques transforment les eaux au point que celles-ci ne remplissent plus les critères de potabilité, donnent naissance à des eaux ayant des effets secondaires tels que les corrosions irréversibles, et étant à l'origine de rejets qui ne sont pas écologiquement neutres.

Parmi les procédés chimiques il peut être distingué d'une part ceux qui rendent l'eau impropre à la consommation selon la législation tels que les procédés à permutation sur résine (type "adoucisseur" ménager) ou ceux utilisant des produits chimiques inhibiteurs (phosphates ou acides phosphoniques par exemple) et d'autre part ceux qui comportent des contraintes non négligeables avec des manipulations de produits toxiques (vaccination acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , décarbonatation à la chaux  $\text{Ca(OH)}_2$  ou à la soude  $\text{NaOH}$ ).

Les procédés physiques présentent l'énorme avantage (à l'exception de la "nanofiltration") de ne pas modifier fondamentalement la composition originelle de l'eau, les énergies mises en œuvre sont essentiellement électriques, électromagnétiques, magnétiques. Parmi ces procédés, le plus efficace utilise la micro-électrolyse de l'eau.

L'état de la technique se rattachant à ces différentes méthodes et aux questions concernant le tartre est largement décrit dans le numéro de janvier 1992, pp 125-148 de

la revue "L'actualité chimique".

La présente invention se range dans la catégorie des procédés physiques et plus particulièrement de la microélectrolyse.

Comme cela a été indiqué, ce procédé de l'électrolyse de l'eau, qui est connu et largement exploité, est le plus efficace ; néanmoins il a toutefois été noté que même dans le cas de ce procédé, un inconvénient subsiste, puisque même après traitement anti-tartre, il continue à y avoir présence et dépôt de carbonate de calcium.

Il apparaît en effet que le calcaire qui est présent dans l'eau sous forme de germes produits par le traitement, va voir ses germes mûrir et grossir puis sédimerter sous forme de boues, lesquelles se révèlent à terme tout aussi gênantes que le tartre lui-même.

En effet sous l'influence du milieu et notamment d'une élévation de température, ces boues peuvent devenir compactes et se recomposer en tartre.

Par ailleurs, dans le cas d'eaux agressives au carbonate de calcium, l'effet du traitement anti-tartre peut être annihilé par redissolution des germes en suspension dans l'eau traitée ; dans ce cas l'eau traitée redevient pleinement entartrante.

De façon plus précise, la présente invention concerne un procédé de réduction de la teneur en carbonate de calcium deliteau, ledit procédé étant du type où l'on effectue une micro-électrolyse au sein de l'eau à traiter qui constitue l'électrolyte, procédé caractérisé en ce que ladite électrolyse s'accompagne d'une déshydratation des germes de carbonate de calcium contenus dans l'eau ainsi traitée.

La présente invention concerne également les moyens mis en oeuvre permettant d'effectuer la déshydratation desdits germes et sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, dans la présente description, la formation de tartre postérieure au traitement anti-tartre utilisant une grandeur physique incluant ceux du type à micro-électrolyse classique est évitée si l'on prend soin de déshydrater, au sein du réacteur, les germes de carbonate de calcium présents dans l'eau ; une telle déshydratation est réalisée en ayant recours à de l'énergie électrique utilisée par ailleurs lors de l'électrolyse.

Il a été noté de façon surprenante par la demanderesse qu'à la condition de réunir certains moyens, il était possible de casser les liaisons existant entre les molécules d'eau qui entourent les ions de calcium et de carbonate aboutissant au carbonate de calcium hydraté présent sous forme de germes dans l'eau ; cette déshydratation va donner lieu à des germes de carbonate de calcium anhydre qui vont, petit à petit, grossir par adhésion alternative et successive de calcium et de carbonate jusqu'à avoir une masse qui les fera précipiter, par décantation, au fond du réacteur (cuve de traitement) sous forme de sédiments qu'il est facile d'évacuer.

L'adjonction de cette étape de déshydratation des germes de carbonate de calcium au procédé classique d'électrolyse ou de micro-électrolyse de l'eau permet de réduire la teneur en carbonate et en calcium de l'eau, de donner à l'eau traitée une véritable qualité anti-tartre, d'éviter la formation de boues secondaires.

Les réactions chimiques de cette micro-électrolyse étant par ailleurs connues ne seront pas reprises dans la présente description, l'invention résidant en cette étape supplémentaire de déshydratation.

Cette dernière pourra, d'ailleurs, être favorisée en jouant sur plusieurs paramètres : valeur et qualité de l'énergie électrique mise en jeu, vitesse et sens de circulation d'eau, géométrie du réacteur (cuve où l'eau est traitée).

L'énergie électrique mise en jeu se caractérise par au moins trois paramètres interdépendants : la tension qui se situe entre 20 pV et 48 V, le courant entre 15 A et 20 A/m ou m<sup>2</sup> d'électrodes, ainsi que la fréquence (0 à 1 GHz).

Il est induit que la puissance électrique ( $P=UI$ ), la fréquence du signal électrique, le potentiel de référence et la vitesse des ions en circulation, doivent être inférieurs au seuil d'électrodéposition (largement décrite dans la publication précitée), de telle manière que l'électrolyse de l'eau à la surface de la cathode génère suffisamment d'Hydrogène H<sub>2</sub> pour s'opposer à la déposition et à l'adhésion du carbonate de calcium qui formerait une couche de tartre qui deviendrait petit à petit isolante au passage du courant en l'absence duquel la réaction d'électrolyse n'aurait plus lieu.

Ceci est aujourd'hui d'autant plus réalisable que les matériaux utilisés pour la fabrication des anodes, en particulier, à la surface desquelles une production proportionnelle d'oxygène O<sub>2</sub> sera réalisée, resteront incorrodables et inoxydables, notamment à la densité de courant nécessaire en particulier pour la réduction de l'eau.

Les gaz induits aux électrodes lors de l'électrolyse sont utilisés pour favoriser la réaction au sein de la solution plutôt qu'à proximité des surfaces.

De même un mode préférentiel de réalisation de l'invention consiste en un dispositif où l'arrivée de l'eau se fait en partie basse du réacteur, l'évacuation de l'eau traitée se faisant en partie haute dudit réacteur ; le sens de circulation de l'eau se fera donc en sens inverse du sens de sédimentation des germes de carbonate de calcium.

La vitesse de circulation de l'eau a également une importance certaine car il faut trouver un juste milieu entre d'une part une vitesse très faible, ce qui économiquement n'est pas valable car le débit de l'eau sera lui-même trop faible, et d'autre part une vitesse élevée qui aura l'inconvénient majeur d'aboutir à un entraînement de germes de carbonate de calcium par le flux de l'eau.

Une vitesse comprise entre 0 et 10 cm/s au sein du réacteur a été trouvée comme préférentielle.

La vitesse peut être nulle s'il est préféré de réaliser la production d'eau à tenir réduite en carbonate de calcium par lots.

L'agencement proprement dit du réacteur influe également sur une déshydratation correcte; le réacteur pourra être cylindrique ou parallélépipédique, la ou les cathodes étant constituées par la paroi latérale formant le réacteur et des parois intermédiaires, la ou les anodes filiformes ou sous forme de plaques étant disposées parallèlement et verticalement à l'axe longitudinal dudit cylindre ou dudit parallélépipède ou bien constituant ledit axe longitudinal ; d'autres variantes pourront bien entendu être utilisées dans l'agencement des électrodes constituant un aspect essentiel de fonctionnement.

En outre, l'espace entre l'anode et la cathode ne devrait pas être supérieur à 90 cm, de même la surface cathodique sera préférentiellement comprise entre 1 et 10 m<sup>2</sup> par m<sup>3</sup> d'eau à traiter par heure.

Il est également apparu, de manière inattendue, à la demanderesse, que le flux de l'eau arrivant en partie basse de réacteur constitue un avantage à être en contact avec le lit

de carbonate de calcium déshydraté constitué par la sédimentation au fond du réacteur.

Le flux de l'eau entrant réhydrate le carbonate de calcium sédimenté par déséquilibre calco-carbonique, les ions bicarbonate se transforment en carbonate et amorcent la germination du carbonate de calcium. Lors de la montée dans le réacteur, l'eau contenant ces germes va traverser le champ électrique ; l'énergie va agir beaucoup plus vite sur le mûrissement des germes ; l'allégement en carbonate de calcium qui est un objectif essentiel de l'invention, sera beaucoup plus rapide et plus important.

De la sorte, il a été possible d'obtenir des taux d'allégement remarquables sans modifier l'énergie mais en n'intervenant que sur le temps de contact : en moins de 20 minutes le taux de 30% peut être obtenu, puis en moins de 40 minutes le taux peut atteindre 50%, enfin en moins de 60 minutes, le taux de 90% a été obtenu.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

# **Softening water by micro-electrolysis to remove calcium carbonate**

Claims of FR2743800

## **REVENDICATIONS**

1. Procédé pour la production d'eau allégée en carbonate de calcium, du type où l'on effectue une microélectrolyse au sein de l'eau à traiter qui constitue l'électrolyte, ledit procédé étant caractérisé en ce que ladite électrolyse s'accompagne d'une déshydratation des germes de carbonate de calcium contenus dans l'eau ainsi traitée.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite déshydratation est réalisée grâce à une énergie électrique.
3. Procédé selon revendication 2 caractérisé en ce que l'ampérage utilisé se situe entre 15zA et 20 A/m ou m<sup>2</sup> d'électrodes.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3 caractérisé en ce que la tension utilisée se situe entre 20pV et 48 V.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que la fréquence se situe entre 0 et 1 GHz.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la vitesse du courant d'eau à traiter est comprise entre 0 et 10 cm/s au sein du réacteur.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que le sens de circulation de l'eau se fait en sens inverse du sens de sédimentation des germes de carbonate de calcium.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le flux d'eau arrivant dans le réacteur est en contact avec le lit de carbonate de calcium déshydraté constitué par la sédimentation au fond du réacteur.
9. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il comprend un réacteur de forme cylindrique ou parallélépipédique, la ou les cathodes étant constituées par la paroi latérale formant le réacteur et des parois intermédiaires, la ou les anodes étant disposées parallèlement et verticalement à l'axe longitudinal dudit cylindre ou dudit parallélépipède.
10. Dispositif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la ou les anodes sont filiformes.
11. Dispositif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la ou les anodes sont sous forme de plaque(s).
12. Dispositif selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'anode constitue l'axe longitudinal dudit réacteur.
13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 caractérisé en ce qu'il est muni en partie basse d'un système d'arrivée d'eau à traiter.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisé en ce qu'il est muni d'un dispositif situé en partie inférieure dudit réacteur permettant l'évacuation du carbonate de calcium ayant sédimenté dans ledit réacteur.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide